

**Application Number** 01115613

**Publication Number** 1382631

**Title** Rare-earth Y-type zeolite

**Abstract** A rare-earth Y-zeolite used for preparing the cracking catalyst of petroleum hydrocarbon has 4-15 wt.% of rare-earth content, 2.45-2.458 nm of crystal cell constant, 1000-1056 deg.C of differential thermal collapse temp, and 8.3-8.8 of Si/Al ratio. Its advantages are high activity and selectivity to heavy oil and coke, good hydrogen transfer activity, and high output rate of light oil.

**Application Number** 01115612

**Publication Number** 1382525

**Title** Process for preparing rare-earth type high-silicon gamma-zeolite

**Abstract** A process for preparing rare-earth contained high-Si Y-zeolite includes drying the rare-earth contained Y-zeolite until its water content is 10 wt.%, introducing SiCl<sub>4</sub> gas carrier by dried air in the weight ratio of 0.1-0.9 (SiCl<sub>4</sub>):1 (Y-zeolite), reaction at 150-600 deg.C for 10 min-6 hr, scavenging with dried air for 5 min-2 hr, and washing in decationic water. Its advantages are simple process, saving energy and no pollution.

**Application Number** 00109377

**Publication Number** 1325940

**Title** P-contained cracking catalyst for hydrocarbons and its preparing process

**Abstract** A phosphorus-contained cracking catalyst for hydrocarbons is prepared from Y molecular sieve or Y molecular sieve and MFI molecular sieve and/or beta molecular sieve (10-60 wt.%), clay (0-75), dual-alumina adhesive (10-60), P and rare-earth through treating molecular sieve with P-contained solution, mixing molecular sieves and then with clay and said adhesive, calcining at 500 deg.C or spray drying, and treating with P-contained solution. It can reduce the olefin content in gasoline fraction to 20-26 wt.%.

**Application Number** 95101076

**Publication Number** 1127161

**Title** Preparation of rare earth-containing rich silicon ultra stabilization Y-type molecular sieve

**Abstract** The preparation method uses NaY as raw material, under the existence of solid ReCl<sub>3</sub>, the SiCl<sub>4</sub> is used to conduct gas phase reaction of dealumination and silicification to complete once through the NaY ultrastabilization and rare earth ion exchange. The cell constant  $a_0$  of the molecular sieve made by said method is 2.430-2.460 nm, the rare earth content is 0.15-10.0 wt%, Na<sub>2</sub>O content is less than 1.0 wt%. Said molecular sieve can be directly used in the preparation of cracking catalyst of petroleum hydrocarbon.

**Application Number** 91103670

**Publication Number** 1057977

**Title** Method for making angular core-head to hot-extrude bend

**Abstract** This angle mandrel features that a coarse blank is made up by overlapping two angular main core plates made in a special approach and multiple secondary core plates and then welding them together and the coarse blank is minually trimmed into a finished product. The bend extruded with this angle mandrel can meet the requirements of standard without shaping step.

**Application Number** 00132747

**Publication Number** 1354223

**Title** Catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing paraffinic hydrocarbon

**Abstract** The present invention relates to a catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing isoparaffin. It is formed from (wt%) 0-70 wt% of clay, 5-90 wt% of inorganic oxide and 1-50 wt% of zeolite by using weight of catalyst as reference. The above-mentioned zeolite is the mixture of the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% of the above-mentioned zeolite weight as reference and silicon-aluminium ratio is 5-15 and rare earth content (by RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is 8-20 wt%, and the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% and silicon-aluminium ratio is 16-50 and rare earth content (by RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is 2-7 wt%. The application of said catalyst can obviously raise isoparaffin content in the gasoline.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C10G 11/05

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109377.0

[43] 公开日 2001 年 12 月 12 日

[11] 公开号 CN 1325940A

[22] 申请日 2000.5.31 [21] 申请号 00109377.0  
[71] 申请人 中国石油化工集团公司  
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号  
共同申请人 中国石化集团石油化工科学研究院  
[72] 发明人 达志坚 宗保宁 田辉平 罗一斌  
张剑秋 张久顺 何鸣元 龙 军

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种含磷的烃类裂化催化剂及制备

[57] 摘要

一种含磷的烃类裂化催化剂是由 10 - 60 重% 的 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与 MFI 结构分子筛和/或  $\beta$  分子筛、0 - 75 重% 的粘土、10 - 60 重% 的两种氧化铝、以  $P_2O_5$  计的 0.1 - 7.0 重% 的磷和以  $RE_2O_3$  计的 0 - 20 重% 的稀土组成。该催化剂是将经含磷溶液处理后的分子筛,与或不与未经磷溶液处理的分子筛混合,再与粘土和双铝粘结剂混合,于 500℃ 焙烧或喷雾干燥后经含磷溶液处理得到。该催化剂可将产物汽油馏份中烯烃含量降至 20 ~ 26 重%。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

# 权利要求书

1、一种含磷的烃类裂化催化剂，其特征在于：

(1) 该催化剂由 10-60 重%的 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与 MFI 结构分子筛和/或  $\beta$  分子筛、0-75 重%的粘土、10-60 重%的两种氧化铝、以  $P_2O_5$  计的 0.1-7.0 重%的磷和以  $RE_2O_3$  计的 0-20 重%的稀土组成；

(2) 其制备方法如下：将 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与具有 MFI 结构的分子筛和/或  $\beta$  分子筛用含磷化合物溶液进行处理，干燥，350-750℃焙烧 0.1-8 小时后，将其与双铝粘结剂、粘土混合，或者将其与未经磷溶液处理的上述分子筛及双铝粘结剂、粘土混合，均质后经 500℃焙烧 0.5-6 小时或喷雾干燥，洗涤，过滤，再用含磷化合物溶液后处理，干燥。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于其中所说的 Y 型分子筛选自 HY、REY、REHY、USY、REUSY、REDASY 中的一种或多种的混合物。

3、按照权利要求 2 所述的催化剂，其特征在于其中含稀土的 Y 型分子筛的稀土含量以  $RE_2O_3$  重量计为 0.5-20%。

4、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于其中所说的 MFI 结构分子筛选自 ZSM-5 或与其同属 MFI 结构中的一种或多种的分子筛。

5、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于当催化剂中使用多种分子筛时，具有 MFI 结构的分子筛与 Y 型分子筛的重量比为 0.025-1； $\beta$  分子筛与 Y 型分子筛的重量比为 0.025-0.8。

6、按照权利要求 5 所述的催化剂，其特征在于具有 MFI 结构分子筛与 Y 型分子筛的重量比为 0.1-0.5。

7、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的粘土是包括高岭土、多水高岭土、蒙脱土、膨润土等在内的裂化催化剂基质常用粘土。

8、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的两种氧化铝是分别来自拟薄水铝石和铝溶胶的氧化铝的混合物，它们各自占催化剂重量的 6-40% 和 4-20%。

9、按照权利要求 8 所述的催化剂，其特征在于来自拟薄水铝石和铝溶胶的氧化铝各自占催化剂重量的 15-25% 和 6-12%。

10、按照权利要求 8 或 9 所述的催化剂，其特征在于所说的拟薄水铝石中可含有以拟薄水铝石干基重量为基准、以  $RE_2O_3$  计的 0-40% 的稀土。

11、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的双铝粘结剂是拟薄水铝石和铝溶胶的混合物。

12、按照权利要求 11 所述的催化剂，其特征在于所说的拟薄水铝石的全部或部分经过如下的酸化和老化处理：将拟薄水铝石和水打浆，加入以  $RE_2O_3$  计、占拟薄水铝石重量 0-40% 的稀土化合物或其溶液，搅拌均匀后，用酸铝重量比为 0.15-0.50 的盐酸酸化，于 40-90℃ 老化 0.5-5 小时。

13、按照权利要求 11 所述的催化剂，其特征在于所说的拟薄水铝石的全部或部分经过如下的酸化和老化处理：将粘土和拟薄水铝石混合加水打浆后，加入以  $RE_2O_3$  计、占拟薄水铝石重量 0-40% 的稀土化合物或其溶液，搅拌均匀后，用酸铝重量比为 0.15-0.50 的盐酸酸化，于 40-90℃ 老化 0.5-5 小时。

14、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于用含磷化合物溶液处理分子筛的方法是：将分子筛在与其干基重量比为 0.5-3.0、单质磷含量为 0.05-5.0% 的含磷化合物溶液中于 4-80℃ 下浸渍或搅拌 1-8 小时后，100-120℃ 干燥 1-10 小时，重复一次或多次至干燥后分子筛中的磷含量以  $P_2O_5$  计为 0.05-10 重%。

15、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的用含磷化合物溶液后处理的过程是将所得的焙烧或喷雾干燥产物在与其干基重量比为 0.5-4.0、单质磷含量为 0.1-2.0% 的含磷化合物溶液中搅拌 1-8 小时或在滤机上进行与含磷化合物溶液的交换与吸附后，100-120℃ 干燥 1-10 小时。

16、按照权利要求 1、14 和 15 之一所述的催化剂，其特征在于所说的

00:05:31

含磷化合物选自正磷酸、亚磷酸、磷酸酐、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、亚磷酸铵、磷酸铝之中一种或多种的混合物。

17、按照权利要求 1、14 和 15 之一所述的催化剂，其特征在于所说的含磷化合物溶液的浓度以单质磷重量计为 0.05-5.0%。

## 一种含磷的烃类裂化催化剂及制备

本发明是关于一种含磷的烃类裂化催化剂及其制备方法，具体地说，是关于一种降低产品汽油馏分中烯烃含量的、含磷分子筛型烃类裂化催化剂及其制备方法。

从 70 年代中期开始，世界各国逐渐采用了含有超稳 Y 分子筛（USY）的流化催化裂化（FCC）催化剂来提高催化裂化汽油的辛烷值，这是由于 USY 具有酸性中心密度低的特点，减少了 FCC 过程中的氢转移反应，增加了汽油馏分中的烯烃含量，从而提高了汽油的辛烷值，主要是研究法辛烷值。但是，烯烃作为一种较活泼的烃类，不但挥发进入大气后会发生光化学反应而生成臭氧，使环境受到严重污染，而且它的存在会影响汽油的安定性和发动机的使用。因此，各国对汽油中烯烃含量的重视日益增加，不少国家的汽油标准中已对汽油中的烯烃含量作出限制。

我国汽油调和组分中 80% 以上是 FCC 汽油，而 FCC 汽油的烯烃含量很高，这是我国商品汽油中烯烃含量高的主要原因。所以，降低我国 FCC 汽油馏分中的烯烃含量是降低我国商品汽油中烯烃含量的一条重要而现实的途径。

近些年来，人们采用了将磷引入裂化催化剂中的方法以改善催化剂的抗磨强度、活性、选择性和水热稳定性等。这些方法基本可以分为三类：

第一类：先将分子筛、粘土和/或耐高温无机氧化物的前身物混合均匀，喷雾成型后用含磷化合物的水溶液进行后处理制成催化剂。如 CN1062750A 和 CN1062157A。或是用磷酸二氢根离子、亚磷酸二氢根离子或其铵盐来处理由白土原位转化制成的 Y 型分子筛催化剂，以提高其催化活性。如 USP4454241、USP4465780 和 USP4504382。

第二类：用含磷化合物处理基质或以含磷化合物作为基质的全部或部分，然后加入活性组分制成催化剂。在 USP4,584,091 中报导了用含磷化合

物预先处理氧化铝，然后将此含磷氧化铝与白土、USY 及硅铝溶胶相混合制成催化剂。在 USP4873211 中报导了以比表面为 50-300 米<sup>2</sup>/克的磷酸铝作为基质，又加入比表面为 200-1000 米<sup>2</sup>/克的 Y 型分子筛制成的裂化催化剂。而在 USP5151394 中的裂化催化剂基质中则含有 0.1-5 重.%的磷酸硼。

第三类：用含磷化合物先处理分子筛或直接加入磷酸硅铝分子筛作为活性组分或活性组分的一部分，然后再加入基质制成催化剂。如在 EP300500 中报导了将至少一种磷酸硅铝分子筛与 0-99 重%的无机氧化物基质结合制成裂化催化剂，用于高辛烷值汽油的生产。EP397183 中公开的方法是将经铵交换后的 NaY 用磷酸或其铵盐的含磷化合物水溶液处理得到含磷 0.1-4 重%的 Y 型分子筛，再经水热处理得到 P-USY，然后与耐高温无机氧化物及粘土成浆、喷雾干燥制得催化剂。该剂具有较好的汽油选择性。在 USP5110776 中报导了将各种分子筛(包括 X、Y、USY、REX、REY、RE-USY、ZSM-5、ZSM-22 等)用磷酸盐溶液处理后，不经干燥，与基质前身物混合打浆后，喷雾干燥制成催化剂。该剂具有好的抗磨性能和改进的汽油辛烷值。在 W09421378 中是用 0.5-4 重%的磷酸溶液在 20-100℃下对 USY 等分子筛进行改性后，辅以高岭土基质制成催化剂，可减少干气和焦炭。USP5378670 中将交换后的分子筛，特别是 USY 分子筛依次用含磷化合物处理、水热处理、再次用含磷化合物处理，得到磷改性分子筛。该分子筛可提高催化剂的裂化活性、汽油选择性并减少干气、焦炭的生成量。

综上所述，现有技术对于催化剂的磷改性，其目的不外乎是为了提高产物汽油的选择性和辛烷值、催化剂的水热稳定性和抗磨强度，以及改进焦炭选择性。

迄今为止，未见有对分子筛和催化剂均用磷改性以达到降低汽油中烯烃含量的报导。

本发明的目的就是在上述现有技术的基础上提供一种可降低 FCC 汽油



馏分中烯烃含量，并且具有良好活性和选择性的含磷分子筛型的催化裂化催化剂及其制备方法。

本发明提供的催化剂是由 10-60 重%的 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与 MFI 结构分子筛和/或  $\beta$  分子筛、0-75 重%的粘土、10-60 重%的两种氧化铝、以  $P_2O_5$  计的 0.1-7.0 重%的磷和以  $RE_2O_3$  计的 0-20 重%的稀土组成。

其中所说的 Y 型分子筛选自 HY、REY、REHY、USY、REUSY、REDASY 中的一种或多种的混合物。其中含稀土的 Y 型分子筛的稀土含量以  $RE_2O_3$  计为 0.5-20 重%。

所说的 MFI 结构分子筛选自 ZSM-5 或与其同属 MFI 结构中的一种或多种的分子筛，如 CN1052290A、CN1058382A、CN1147420A、CN1194181A 中所公开的。

当催化剂中使用多种分子筛时，具有 MFI 结构分子筛与 Y 型分子筛的重量比应为 0.025-1，优选 0.1-0.5； $\beta$  分子筛与 Y 型分子筛的重量比应为 0.025-0.8。

所说的粘土是裂化催化剂基质常用的粘土，如高岭土、多水高岭土、蒙脱土、膨润土等。

所说的两种氧化铝是分别来自拟薄水铝石和铝溶胶的氧化铝的混合物。其中来自拟薄水铝石的氧化铝占催化剂重量的 6-40%，最好 15-25%；来自铝溶胶的氧化铝占催化剂重量的 4-20%，最好 6-12%。拟薄水铝石中可含有以拟薄水铝石干基为基准、以  $RE_2O_3$  计的 0-40 重%的稀土。

本发明提供的催化剂是按照下述方法制得的：将 Y 型分子筛或 Y 型分子筛与具有 MFI 结构的分子筛和/或  $\beta$  分子筛用含磷化合物溶液进行一次或多次处理，使分子筛上的磷含量达到预期值，干燥，经 350-750℃焙烧 0.1-8 小时后，将含磷分子筛与双铝粘结剂、粘土混合，或者将含磷分子筛与未经磷溶液处理的上述分子筛及双铝粘结剂、粘土混合，均质后经 500℃焙烧 0.5-6 小时

或喷雾干燥，然后洗涤，过滤，再用含磷化合物溶液后处理，干燥后即得本发明提供的含磷烃类裂化催化剂。

所说的双铝粘结剂是拟薄水铝石和铝溶胶的混合物，其中全部或部分拟薄水铝石需经过酸化和老化处理。具体的处理方法是：将拟薄水铝石和水打浆，加入以  $\text{RE}_2\text{O}_3$  计、占拟薄水铝石重量 0-40% 的稀土化合物或其溶液，搅拌均匀后，用酸铝重量比为 0.15~0.50 的盐酸酸化，于 40-90℃ 老化 0.5-5 小时。拟薄水铝石酸化和老化处理的方法还可以是将粘土和拟薄水铝石混合加水打浆后，加入稀土化合物或其溶液搅拌均匀后，用盐酸酸化，然后老化。其中的稀土加入量可根据 Y 型分子筛中是否含稀土及其含量而调节，浆液中的稀土应保证最终催化剂中的稀土含量达到预定值。

上面所说的用含磷化合物溶液处理分子筛的方法是：将分子筛在与其干基重量比为 0.5-3.0、单质磷含量为 0.05-5.0% 的含磷化合物溶液中于 4-80℃ 下浸渍或搅拌 1-8 小时后，100-120℃ 干燥 1-10 小时。如此重复一次或多次。干燥后分子筛中的磷含量以  $\text{P}_2\text{O}_5$  计为 0.05-10 重%。

所说的用含磷化合物后处理的过程是将所得焙烧或喷雾干燥产物在与其干基重量比为 0.5-4.0、单质磷含量为 0.1-2.0% 的含磷化合物溶液中搅拌 1-8 小时或在滤机上进行与含磷化合物溶液的交换与吸附后，100-120℃ 干燥 1-10 小时。

所说的含磷化合物为磷的水溶性化合物，包括正磷酸、亚磷酸、磷酸酐、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、亚磷酸铵、磷酸铝等，其中以磷酸及其铵盐为最好，该铵盐也可以用磷酸与氨水配制而成。含磷化合物溶液的浓度以单质磷计为 0.05-5.0 重%。

与其它现有技术的含磷催化剂相比，本发明提供的催化剂用于催化裂化过程时，具有活性稳定性高、重油转化能力高，产物汽油中烯烃含量低、焦炭少的优点。

下面的实例将对本发明提供的催化剂及其制备方法作进一步说明。

在实例中，样品催化剂中的稀土含量是用荧光分析法测定的，磷含量是用化学比色法测定的，比表面和孔体积是用低温氮吸附法测定的。

用于轻油微反和固定流化床评价的催化剂预先经 800℃、100% 水蒸气老化 4 小时或 17 小时。

轻油微反的评价条件为：235 ~ 335℃ 的大港轻柴油为原料，剂油比为 3.2，重量空速为  $16\text{h}^{-1}$ ，温度为 460℃。

固定流化床的评价条件为：反应温度为 520℃，重量空速  $20\text{h}^{-1}$ ，催化剂装量为 90 克，剂油比为 5，反应原料为 80% 管输 VGO + 20% 减压渣油。

汽油中烯烃含量由气相色谱测定。

### 实例 1

将 32 克 REHY 分子筛 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量 3.4 重%， $\text{Na}_2\text{O}$  含量 4.5 重%，硅铝比为 5.6，齐鲁催化剂厂生产) 与 43.8 克 7.8 重% (以磷酸铵量计) 的磷酸铵 (化学纯) 溶液混合后，搅拌 0.5 小时，120℃ 下干燥 2 小时后，在 480℃ 下在空气中焙烧 40 分钟，取出粉碎。

向 41 克拟薄水铝石 (固含量 34.8 重%，山东铝厂生产) 中加入 78 克水，搅拌均匀后，再称取 3.0 克的氯化稀土 (内蒙古包头稀土厂生产， $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量 46 重%， $\text{RE}_2\text{O}_3$  的组成为  $\text{La}_2\text{O}_3$  53.2%、 $\text{CeO}_2$  13.0%、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  13.0%、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  20.8%)，溶于 10 克水，与拟薄水铝石溶液混合，搅拌 10 分钟后，称取 15 克 37 重% 盐酸 (化学纯，北京化工厂生产) 逐滴加入混合液中，搅拌均匀。所得糊状物在 90℃ 下老化 1.5 小时。把粉碎后的含磷 REHY 分子筛与 2 克 MFI 结构分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.0 重%，硅铝比 30，齐鲁催化剂厂生产)、39.4 克高岭土 (固含量 85.0 重%，中国高岭土公司工业产品) 混匀后，与老化了的拟薄水铝石及 24 克铝溶胶 (含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  21 重%，齐鲁催化剂厂生产) 混合均匀后，于 500℃

下焙烧 2 小时。

将焙烧过的催化剂粉碎，过 20 目筛，过筛后在 60℃ 下分别在 20 倍于干基催化剂的  $\text{PH}_3 \sim 4$  的水、氨水和脱阳水中进行洗涤，洗至  $\text{Na}_2\text{O} < 0.25\%$ ，过滤后，20-80℃ 下将滤饼在以单质磷计为 0.70 重 % 的磷酸溶液中处理 1 小时后，120℃ 下干燥 2 小时，即得本发明提供的含磷的 REHY 分子筛催化剂 A。

催化剂 A 的组成为：高岭土 36.9%、来自拟薄水铝石的氧化铝 15.8%、来自铝溶胶的氧化铝 5.6%、Y 型分子筛 34.1%、MFI 结构分子筛 2.2%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  2.7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.7%。

评价结果见表 1。

### 对 比 例 1

按实例 1 中所述的方法制备催化剂，但第 1 步中的焙烧是在 100% 水蒸气中。该对比催化剂记作 A'。

催化剂 A' 的组成为：高岭土 36.9%、氧化铝 21.4%、Y 型分子筛 34.1%、MFI 结构分子筛 2.2%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  2.7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.7%。

评价结果数据列于表 1。

表 1

催化剂	A	A'
比表面，米 <sup>2</sup> /克	229	198
孔体积，毫升/克	0.32	0.27
微反活性，重 %		
800℃/4hr	82	79
800℃/17hr	67	62
固定流化床，重 %		
气体	17.4	16.2
汽油	51.8	49.1
轻柴油	19.2	20.6
焦炭	3.6	4.2
汽油中烯烃含量，重 %	20.2	24.5

从表 1 中的数据可以看出： 催化剂 A 具有对比催化剂 A' 更高的活性稳定性和低的生焦率， 并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

## 实 例 2

向 21 克 REY 分子筛 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量为 19.5 重%，  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 1.6 重%， 硅铝比为 5.4， 长岭催化剂厂生产) 中加入 32 克浓度为 4.1 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵 (化学纯) 溶液， 搅拌混匀 2 小时， 120 °C 下干燥 2 小时后， 在 500 °C 下空气中焙烧 3 小时， 取出粉碎。

取 42.5 克拟薄水铝石， 加入 100 克水搅拌均匀后， 再加入 20 克 HCl， 搅拌均匀后， 将糊状物在 70 °C 下老化 2 小时。 再把上述粉碎后的含磷 REY 分子筛、 2 克 MFI 结构分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.0 重%， 硅铝比 30， 齐鲁催化剂厂生产)、 20.1 克高岭土与老化后的拟薄水铝石及 51.3 克铝溶胶混合均匀后， 于 500 °C 下焙烧 2 小时。

与实例 1 中第 3 步骤同， 只是含磷溶液为含磷 0.30 重% 的磷酸铵溶液， 得本发明提供的含磷的 REY 分子筛型催化剂 B。

催化剂 B 的组成为： 高岭土 25.5%、 来自拟薄水铝石的氧化铝 22.1%、 来自铝溶胶的氧化铝 16.1%、 Y 型分子筛 25.2%、 MFI 结构分子筛 3.0%、  $\text{RE}_2\text{O}_3$  6.0%、  $\text{P}_2\text{O}_5$  2.0%。

评价结果见表 2。

## 对 比 例 2

按实例 2 中所述的方法制备催化剂， 但第 1 步中加入的含磷溶液为 32 克浓度为 7.1 重% (以磷酸二氢铵计) 的磷酸二氢铵溶液， 焙烧是在 100% 水蒸气中， 而且第 3 步中没有用含磷溶液对滤饼处理， 得到的对比催化剂记作 B'。

00.05.31

催化剂 B' 的组成为高岭土 25.5%、氧化铝 38.2%、Y 型分子筛 25.2%、MFI 结构分子筛 3.0%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  6.0%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.0%。

有关分析和评价数据列于表 2。

### 对 比 例 3

按照 USP5110776 实例 3 中所公开的制备方法，制备对比催化剂。

取 REY 分子筛 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量为 19.5 重%， $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 1.6 重%，硅铝比为 5.4，长岭催化剂厂生产) 101.4 克、0.61 克分散剂、11.0 克磷酸二氢铵和 133.8 克水混合并搅拌 16 个小时，然后再加入 163.8 克脱离子水。另将 96.5 克高岭土、385 克硅酸钠 (含  $\text{SiO}_2$  26.8 重%， $\text{Na}_2\text{O}$  7.8 重%，齐鲁石化公司催化剂厂出品) 和 2134 克水混合均匀，最后加入已制备的分子筛浆液，混合均匀，干燥、洗涤至无酸根离子，重新打浆，喷雾干燥，得到对比催化剂 B''。

催化剂 B'' 的组成为高岭土 25.4%、氧化硅 41.2%、Y 型分子筛 25.2%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  6.1%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.1%。

有关分析和评价数据列于表 2。

表 2

催化剂	B	B'	B''
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	238	211	218
孔体积, 毫升/克	0.32	0.29	0.29
微反活性, 重 %			
800℃/4hr	83	78	81
800℃/17hr	67	60	63
固定流化床, 重 %			
气体	15.8	14.8	15.6
汽油	49.8	47.8	48.9
轻柴油	21.0	22.4	22.0
焦炭	4.0	5.4	5.2
汽油中烯烃含量, 重 %	19.9	23.2	22.5

从表 2 数据可看出：催化剂 B 具有对比催化剂 B' 更高的活性稳定性和低的生焦率，并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。催化剂 B 具有对比催化剂 B'' 更高的活性、活性稳定性和更低的生焦率、汽油馏分中烯烃含量。

### 实 例 3

向 22 克 USY 分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 0.87 重%，硅铝比为 6.8，齐鲁催化剂厂生产) 中加入 30 克浓度为 1.85 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵溶液，搅拌混匀 4 小时，120 °C 下干燥 2 小时后，在 550 °C 下焙烧 30 分钟，取出粉碎。

取 26 克拟薄水铝石，加入 32 克水搅拌均匀，搅拌 10 分钟后，逐滴加入 10.5 克 HCl，搅拌均匀后，将糊状物在 70 °C 下老化 1.5 小时。接着把粉碎后的含磷 USY 分子筛、1 克 MFI 结构分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.0 重%，硅铝比 30，齐鲁石化公司催化剂厂生产)、30 克高岭土与上述老化后的拟薄水铝石及 30 克铝溶胶混在一起，混匀后于 500 °C 下焙烧 2 小时。

与实例 2 中第 3 步骤同，只是含磷溶液为单质磷为 0.15 重% 的亚磷酸铵溶液，得本发明提供的含磷的 USY 分子筛型催化剂 C。

催化剂 C 的组成为：高岭土 20.7%、来自拟薄水铝石的氧化铝 22.3%、来自铝溶胶的氧化铝 11.1%、Y 型分子筛 43.4%、MFI 结构分子筛 1.5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  1.0%。

其分析和评价结果见表 3。

### 对 比 例 4

按 EP397183 实例 I-IV 中所述的方法制备 USY 分子筛型对比催化剂，该对比催化剂 C'。

催化剂 C' 的组成为高岭土 20.5%、氧化铝 19.1%、Y 型分子筛 45.7%、 $P_2O_5$  0.4%、氧化铝干粉 14.3%。

有关分析和评价的数据列于表 3。

表 3

催化剂	C	C'
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	252	234
孔体积, 毫升/克	0.34	0.32
微反活性, 重 %		
800℃/4hr	78	76
800℃/17hr	67	62
重油微反, 重 %		
气体	16.8	15.4
汽油	48.9	47.6
轻柴油	20.8	21.5
焦炭	3.2	4.1
汽油中烯烃含量, 重 %	25.2	33.5

从表 3 中的数据可以看出：催化剂 C 具有对比催化剂 C' 更高的活性稳定性和低的生焦率，并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

#### 实例 4

向 25 克 REUSY 分子筛 ( $Na_2O$  含量为 1.2 重%， $RE_2O_3$  含量为 1.5 重%，硅铝比为 6.8，齐鲁催化剂厂生产) 中加入 45 克以磷酸铵量计，浓度为 5.1 重%的磷酸铵溶液，搅拌 3 小时后，120℃ 下干燥 2 小时后，在 600℃ 下空气中焙烧 2 小时，取出粉碎。

取 21.7 克拟薄水铝石，加入 42 克水搅拌均匀，再加入 0.37 克氯化稀土，搅拌 10 分钟后，逐滴加入 10 克 HCl，搅拌均匀后，将糊状物在 80℃ 下老化 1.5 小时。然后把上述粉碎后的含磷 REUSY 分子筛、3 克 MFI 结构分子



筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.0 重%, 硅铝比 30, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、44.6 克高岭土与老化后的拟薄水铝石及 12 克铝溶胶混合均匀后, 于  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 4 小时。

与实例 1 的第 3 步相同, 只是含磷溶液为单质磷为 0.30 重%的磷酸二氢铵溶液, 得到本发明提供的含磷 REUSY 分子筛型催化剂 D。

催化剂 D 组成为高岭土 48.8%、拟薄水铝石 9.8%、铝溶胶 3.2%、Y 型分子筛 31.7%、MFI 结构分子筛 3.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  0.7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  1.9%。

其分析和评价结果见表 4。

#### 对 比 例 5

按实例 4 中所述的方法制备催化剂, 但第 1 步中没有用含磷溶液对分子筛进行处理, 其它均同实例 4, 制备对比催化剂 D'。

催化剂 D' 的组成为: 高岭土 49.5%、粘结剂 13.2%、Y 型分子筛 32.2%、MFI 分子筛 3.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  0.7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0.5%。

有关分析和评价数据列于表 4。

#### 对 比 例 6

按 CN1062750 中实例 8 所述方法制备对比催化剂 D'' (该对比催化剂的组成在其专利包括的范围内进行了调整)。

催化剂 D'' 的组成为: 高岭土 48.8%、氧化铝 13.0%、Y 型分子筛 31.7%、MFI 结构分子筛 3.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  0.7%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  1.9%。

有关分析和评价数据列于表 4。

表 4

催化剂	D	D'	D''
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	231	242	240
孔体积, 毫升/克	0.32	0.34	0.33
微反活性, 重 %			
800℃/4hr	79	83	82
800℃/17hr	66	62	64
固定流化床, 重 %			
气体	16.2	17.7	16.9
汽油	49.8	50.8	50.2
轻柴油	22.9	19.0	19.6
焦炭	3.0	4.4	4.2
汽油中的烯烃含量, 重 %	24.0	28.2	27.4

从表 4 中可以看出, 催化剂 D 具有比对比催化剂 D'、D'' 更高的活性稳定性和低的生焦率, 并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

### 实 例 5

将 50 克 NaY (Na<sub>2</sub>O 含量 11 重 %, 硅铝比为 5.6, 长岭催化剂厂生产) 在 1 升 0.15M 的氯化铵溶液在 60℃ 下交换 1 小时, 过滤后的滤饼在 550℃ 焙烧 2 小时得到 Na<sup>+</sup>预交换度为 65 % 的 HNaY。将其再按上述步骤交换两次, 得到 HY 分子筛。

23 克 HY 分子筛中加入 30 克以单质磷计, 含磷 1.7 重 %、PH4.5 的磷酸和氨水的混合液, 搅拌 6 小时, 120℃ 下干燥后, 在 500℃ 下于空气中焙烧 1 小时, 取出粉碎。

按照实例 3 第 2 步中的相同方法制得相同重量的老化拟薄水铝石后, 将上述粉碎的含磷 HY 分子筛、2 克  $\beta$  分子筛 (Na<sub>2</sub>O 含量 3.2 重 %, 硅铝比 28,

齐鲁石化公司催化剂厂生产)、28.5克高岭土、17.2克铝溶胶和老化后的拟薄水铝石混合均匀后,于500℃下焙烧1.5小时。

经与实例1中第3步相同的步骤后,得本发明提供的含磷分子筛型催化剂E。

催化剂E的组成为:高岭土38.0%、来自拟薄水铝石的氧化铝14.2%、来自铝溶胶的氧化铝5.7%、Y型分子筛36.1%、 $\beta$ 沸石3.1%、 $P_2O_5$ 2.9%。

其分析和评价结果见表5。

### 对比例7

按照USP4970183实例中所公开的制备方法,制备HY型对比催化剂。

先将80克NaY( $Na_2O$ 含量11重%,硅铝比5.6,长岭催化剂厂生产)与铵离子溶液进行离子交换,制得75克HY分子筛,再将其与45克20重%(以含磷酸量计) $H_3PO_4$ 溶液和50克20重%的 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液的混合溶液在90℃下搅拌反应0.5小时后,过滤,洗涤,得到含磷 $NH_4Y$ ,在700℃下水蒸气气氛中处理此含磷 $NH_4Y$ 2小时,得到含磷HY。然后先把40克硅溶胶(北京长虹化工厂商业产品,含12% $SiO_2$ )、20.4克高岭土、14克水合氧化铝(固含量34.8重%,齐鲁石化公司催化剂厂生产)混合,再将17.6克含磷HY与之混合,干燥,洗涤,再干燥,得到HY型对比催化剂E'。

催化剂E'的组成为:高岭土38.9%、硅铝粘结剂21.6%、Y型分子筛36.6%、 $P_2O_5$ 2.9%。

有关分析和评价数据列于表5。

### 对比例8

按实例5中所述的方法制备催化剂,但第三步中未对滤饼进行加磷后处理,得到含磷的对比催化剂E''。

催化剂 E'' 的组成为高岭土 38.4%、氧化铝 20.0%、Y 型分子筛 36.5%、 $\beta$ 沸石 3.2、 $P_2O_5$  1.9%。

有关分析和评价数据列于表 5。

表 5

催化剂	E	E'	E''
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	233	208	238
孔体积, 毫升/克	0.30	0.27	0.31
微反活性, 重 %			
800℃/4hr	76	73	77
800℃/17hr	64	59	61
重油微反, 重 %			
气体	16.2	14.5	16.8
汽油	48.1	45.8	48.8
轻柴油	19.8	22.2	19.3
焦炭	3.8	4.5	4.7
汽油中烯烃含量, 重 %	24.8	29.2	29.3

从表 5 数据可以看出: 催化剂 E 具有对比催化剂 E'、E'' 更高的活性稳定性和低的生焦率, 并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

### 实 例 6

分别向 8 克 REHY ( $RE_2O_3$  含量为 3.4 重 %, 长岭催化剂厂生产) 和 8 克 REY 分子筛 ( $RE_2O_3$  含量为 19.5 重 %, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 中加入 24 克浓度为 2.0 重 % (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵溶液, 搅拌 5 小时, 120℃ 干燥 2 小时后, 600℃ 下在空气中焙烧 1 小时, 取出粉碎。

按实例 3 的第二步中所述方法制得 20 克老化拟薄水铝石将粉碎后的含磷 REHY 和 REY 分子筛 ( $RE_2O_3$  19.5 重 %, 齐鲁石化公司催化剂厂生产)、2 克 MFI 结构分子筛 ( $Na_2O$  含量 3.2 重 %, 硅铝比 33, 长岭催化剂厂生产)、30

克高岭土、老化后的拟薄水铝石及 40 克铝溶胶混合均匀后，于 500℃下焙烧 2 小时。

与实例 1 的第 3 步相同步骤，但含磷溶液为以单质磷计的浓度为 0.40 重%的磷酸氢二铵，得到本发明提供的含磷的混合分子筛型催化剂 F。

催化剂 F 的组成为：高岭土 35.2%、来自拟薄水铝石的氧化铝 27.6%、来自铝溶胶的氧化铝 11.6%、Y 型分子筛 19.5%、MFI 结构分子筛 2.8%、 $RE_2O_3$  2.5%、 $P_2O_5$  0.8%。

有关分析和评价数据列于表 6。

#### 对 比 例 9

按实例 6 中所述的方法制备催化剂，但第二步中未加 ZSM-5，而多加 REHY，达到相同分子筛含量，该对比催化剂 F'。

催化剂 F' 的组成为：高岭土 35.2%、氧化铝 39.2%、Y 型分子筛 22.2%、 $RE_2O_3$  2.6%、 $P_2O_5$  0.8%。

有关分析和评价数据列于表 6。

从表 6 中数据可以看出，催化剂 F 具有对比催化剂 F' 更高的活性稳定性和低的生焦率，并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

00.05.31

表 6

催化剂	F	F'
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	218	196
孔体积, 毫升/克	0.30	0.29
微反活性, 重 %		
800℃/4hr	77	74
800℃/17hr	66	61
固定流化床, 重 %		
气体	17.2	16.1
汽油	47.2	46.3
轻柴油	21.1	22.0
焦炭	4.2	5.6
汽油中烯烃含量, 重 %	22.8	26.5

## 实 例 7

将 30 克 REHY 分子筛 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量为 3.4 重 %, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 与 45.3 克以单质磷计, 3.0 重 % 的磷酸氢二铵溶液混匀后, 搅拌 6 小时, 于 120℃ 下干燥后, 在空气中 650℃ 下焙烧 2 小时后, 取出粉碎。

向 20 克拟薄水铝石中加入 40 克水, 搅拌均匀后, 加入 7 克 HCl, 搅拌 30 分钟后, 将酸化拟薄水铝石于 80℃ 下老化 2 小时。然后把上述粉碎后的含磷 REHY 分子筛、70.5 克高岭土与老化后的拟薄水铝石及 14.3 克铝溶胶混合均匀后, 500℃ 下焙烧 2.5 小时。

在与实例 2 中第 3 步相同步骤后, 得本发明提供的分子筛型催化剂 G。

催化剂 G 的组成为: 高岭土 57.6%、来自拟薄水铝石的氧化铝 6.7%、来自铝溶胶的氧化铝 2.9%、Y 型分子筛 27.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  0.9%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  4.0%。

有关分析和评价数据列于表 7。

00.05.31

### 对 比 例 10

按实例 7 中所述的方法制备催化剂，但第一步中焙烧是在 100% 水蒸气中，而且第 3 步中没有用含磷溶液对滤饼处理，得到对比催化剂 G'。

催化剂 G 的组成为：高岭土 58.1%、氧化铝 9.7%、Y 型分子筛 28.2%、 $RE_2O_3$  0.9%、 $P_2O_5$  3.1%。

有关分析和评价数据列于表 7。

表 7

催化剂	G	G'
比表面，米 <sup>2</sup> /克	212	205
孔体积，毫升/克	0.28	0.26
微反活性，重 %		
800℃/4hr	77	78
800℃/17hr	69	63
固定流化床，重 %		
气体	16.0	16.8
汽油	47.6	48.0
轻柴油	20.8	20.2
焦炭	4.0	4.8
汽油中烯烃含量，重 %	22.2	26.4

从表 7 中数据可以看出，催化剂 G 具有对比催化剂 G' 更高活性稳定性和更低的生焦率，并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

### 实 例 8

将 36 克 USY 分子筛 ( $Na_2O$  含量 0.87 重%，硅铝比 6:8，齐鲁石化公司催化剂厂生产) 与 49.8 克 6.5 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵溶液

00.05.31

混匀后，继续搅拌 3 小时，120℃下干燥 2 小时，接着在 500℃下于空气中焙烧 1.5 小时后，取出粉碎。

将 4 克 MFI 结构分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.0 重%，硅铝比 30，齐鲁石化公司催化剂厂生产) 与 12 克以单质磷计 1.1 重%、 $\text{PH}_4.5$  的磷酸与氨水的混合液混匀后，搅拌 6 小时，于 120℃下干燥后，在空气中 700℃下焙烧 2 小时后，取出粉碎。

向 115 克拟薄水铝石中加入 230 克水，搅拌均匀后，依次加入 41 克盐酸，搅拌 30 分钟后，将酸化拟薄水铝石于 50℃下老化 2.5 小时。然后把上述粉碎后的含磷 USY 分子筛、含磷 MFI 结构分子筛、2 克  $\beta$  分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.2 重%，硅铝比 28，齐鲁石化公司催化剂厂生产)、老化后的拟薄水铝石及 95 克铝溶胶混合均匀后，500℃下焙烧 3 小时。

与实例 1 中第 3 步相同步骤，只是含磷溶液的浓度为以单质磷计 0.50 重%的磷酸二氢铵溶液，得本发明提供的含磷分子筛型催化剂 H。

催化剂 H 的组成为：来自拟薄水铝石的氧化铝 38.2%、来自铝溶胶的氧化铝 19.0%、Y 型分子筛 34.3%、MFI 分子筛 3.8%、 $\beta$ 沸石 1.9%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.8%。

有关分析和评价数据列于表 8。

### 对 比 例 11

按实例 8 中所述的方法制备催化剂，但第一步中焙烧是在 100% 水蒸气中，而且第 3 步中没有用含磷溶液对滤饼进行处理，得到对比催化剂记作 H'。

催化剂 H' 的组成为：氧化铝 57.5%、Y 型分子筛 34.5%、MFI 分子筛 3.8%、 $\beta$ 沸石 1.9%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.2%。

有关分析和评价数据列于表 8。



## 对比例 12

根据 EP252761 中公开的方法，将 50 克 USY 分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 0.87 重%，硅铝比 6.8，齐鲁石化公司催化剂厂生产) 在 100% 水蒸气中 700℃ 下处理 16 小时后，取其中 30 克，于 1096.3 克 6.3 重% (以磷酸二氢铵量计) 的磷酸二氢铵溶液在 65.6℃ 下处理 2 小时后，过滤，干燥，于 538℃ 下焙烧 2 小时，再与含有 25 重% 氧化铝的 47 克 (干基重量) 硅铝凝胶混合，制得含磷对比催化剂，记作 H”。

催化剂 H” 的组成为：硅铝粘结剂 59.3%、Y 型分子筛 37.9%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.8%。

有关分析和评价数据列于表 8。

表 8

催化剂	H	H'	H”
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	248	230	232
孔体积, 毫升/克	0.34	0.32	0.31
微反活性, 重 %			
800℃/4hr	80	79	79
800℃/17hr	68	63	64
固定流化床, 重 %			
气体	17.6	16.6	17.1
汽油	49.8	49.3	49.3
轻柴油	19.9	20.8	20.2
焦炭	4.1	5.4	5.0
汽油中烯烃含量, 重 %	26.3	31.7	31.2

从表 8 中数据可以看出，催化剂 H 具有对比催化剂 H' 和 H” 更高的活性稳定性和更低的生焦率，并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

## 实 例 9

将以单质磷计，含磷 100 克/升的 450ml 磷酸氢二铵溶液加入 2 公斤 (干基重) 润湿的未经洗涤的 REHY 分子筛 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量为 3.4 重%，长岭催化剂厂

00.05.31

生产)后,混匀搅拌8小时,于100℃下干燥2小时,接着在500℃下于空气中焙烧2小时。

在打浆罐中向2.74公斤的拟薄水铝石中加入4公斤水,打浆30分钟后,再加入705克37重%的盐酸,搅拌1小时后,在85℃下老化2小时,然后加入高岭土1.86公斤、水2公斤、铝溶胶1.14公斤,打浆30分钟。

将焙烧2小时后的含磷稀土氢Y型分子筛与200克MFI结构分子筛( $\text{Na}_2\text{O}$ 含量3.2重%,硅铝比33,长岭催化剂厂生产)、3公斤水加入另一打浆罐,打浆2小时后,加入到第二步提到的打浆罐中,再打浆均质5小时,然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂于60℃下在滤机上进行洗涤,并用以单质磷计含磷溶液浓度为1.0重%的磷酸氢二铵处理,过滤后,100℃下干燥,即得本发明提供的含磷分子筛催化剂I。

催化剂I的组成为:高岭土30.5%、来自拟薄水铝石的氧化铝18.4%、来自铝溶胶的氧化铝4.6%、Y型分子筛37.4%、MFI结构分子筛3.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 1.3%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 3.9%。

有关分析和评价数据列于表9。

### 对 比 例 13

按实例9中所述的方法制备催化剂,但第一步中加入的磷酸氢二铵溶液的量877ml,焙烧是在100%水蒸气中,而且第四步中没有用含磷溶液对滤饼进行处理。该对比催化剂记作I'。

催化剂I'的组成为:高岭土30.5%、氧化铝23.0%、Y型分子筛37.4%、MFI结构分子筛3.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 1.3%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 3.9%。

有关分析和评价数据列于表9。

00.05.31

表 9

催化剂	I	I'
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	238	203
孔体积, 毫升/克	0.30	0.27
微反活性, 重 %		
800℃/4hr	81	75
800℃/17hr	73	64
固定流化床, 重 %		
气体	16.8	15.8
汽油	49.2	47.2
轻柴油	20.2	21.3
焦炭	4.4	4.9
汽油中烯烃含量, 重 %	23.1	26.8

从表 9 中数据可以看出, 催化剂 I 具有比对比催化剂 I' 更高活性稳定性和更低的生焦率, 并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

### 实 例 10

将以单质磷量计, 含磷 150g/l 的 400ml 磷酸与氨水混合溶液加入 2.7 (以干基重计) 公斤润湿的经洗涤的 REHY 分子筛 ( $RE_2O_3$  含量为 6.0 重 %, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 后, 混匀搅拌 5 小时, 于 100℃ 下干燥 2 小时, 接着在 500℃ 下于空气中焙烧 4 小时。

向打浆罐中加入 2 公斤高岭土, 加入 4 公斤水后打浆, 然后向打浆罐中加入 4.9 公斤的拟薄水铝石, 打浆 2 小时后, 加入 1.26 公斤 37 重 % 的盐酸, 搅拌 1 小时后, 在 75℃ 下老化 2 小时, 然后加入铝溶胶 3.4 公斤, 打浆 1 小时。

00.05.31

将焙烧 4 小时后的含磷 REHY 型分子筛与 300 克 MFI 结构分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.0 重%，硅铝比 30，齐鲁石化公司催化剂厂生产)、4.5 公斤水加入另一打浆罐，打浆 2 小时后，加入到第 2 步提到的打浆罐中，再打浆均质 5 小时，然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂在  $60^\circ\text{C}$  下在滤机上用以单质磷计为 1.0 重%的磷酸溶液进行洗涤，过滤后， $100^\circ\text{C}$  下干燥，即得本发明提供的含磷分子筛催化剂 J。

催化剂 J 的组成为：高岭土 23.1%、来自拟薄水铝石的氧化铝 23.2%、来自铝溶胶的氧化铝 9.7%、Y 型分子筛 34.5%、MFI 结构分子筛 4.1%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  2.2%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  3.2%。

有关分析和评价数据列于表 10。

#### 对 比 例 14

按实例 10 中所述的方法制备催化剂，但第一步中加入的混合溶液的量 为 691ml，而且第四步中没有用含磷溶液对滤饼进行处理。该对比催化剂记作 J'。

催化剂 J' 的组成为：高岭土 23.1%、氧化铝 32.9%、Y 型分子筛 34.5%、MFI 分子筛 4.1%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  2.2%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  3.2%。

有关分析和评价数据列于表 10。

00.05.31

表 10

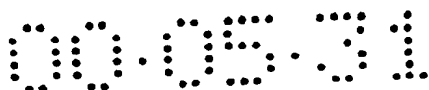
催化剂	J	J'
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	235	209
孔体积, 毫升/克	0.31	0.27
800℃/4hr	79	75
800℃/17hr	70	63
固定流化床, 重 %		
气体	17.4	16.2
汽油	50.1	47.8
轻柴油	19.8	22.3
焦炭	5.1	5.8
汽油中烯烃含量, 重 %	22.6	25.8

从表 10 中数据可以看出, 催化剂 J 具有比对比催化剂 J' 更高活性稳定性和更低的生焦率, 并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

### 实 例 11

将以单质磷量计 150 克/升的 400ml 磷酸与氨水混合溶液加入 3.8 公斤 (干基重) 润湿的经洗涤的 REHY 分子筛 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量为 6.0 重 %, 齐鲁石化公司催化剂厂生产) 后, 混匀, 继续搅拌 3 小时, 于 100℃ 下干燥 2 小时, 接着在 650℃ 下于空气中焙烧 3 小时。

向打浆罐中加入 6.5 公斤的拟薄水铝石, 再加入 10 公斤水, 打浆 2 小时后, 加入 1.67 公斤 37 重 % 的盐酸, 搅拌 2 小时后, 在 65℃ 下老化 1 小时, 然后向打浆罐中加入 12.7 公斤铝溶胶打浆 1 小时, 再加入 4 公斤高岭土, 打浆 2 小时。



将焙烧 3 小时后的含磷 REHY 型分子筛与 250 克 MFI 结构分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.0 重%，硅铝比 30，齐鲁石化公司催化剂厂生产)、250 克  $\beta$  分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.2 重%，硅铝比 28，齐鲁石化公司催化剂厂生产)、6.5 公斤水加入另一打浆罐，打浆 3 小时后，加入到第 2 步提到的打浆罐中，再打浆均质 4 小时，然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂在  $60^\circ\text{C}$  下在滤机上用以单质磷计为 0.80 重%的磷酸溶液进行洗涤，过滤后， $100^\circ\text{C}$  下干燥，即得本发明提供的含磷分子筛催化剂 K。

催化剂 K 的组成为：高岭土 26.4%、来自拟薄水铝石的氧化铝 17.5%、来自铝溶胶的氧化铝 20.7%、Y 型分子筛 27.7%、MFI 结构分子筛 1.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  1.8%、 $\beta$  沸石 1.9%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.1%。

有关分析和评价数据列于表 11。

### 对 比 例 15

按实例 11 中所述的方法制备催化剂，但第一步中分子筛的焙烧是在 100% 水蒸气气氛中。该对比催化剂记作 K'。

催化剂 K' 的组成为：高岭土 26.4%、氧化铝 38.2%、Y 型分子筛 27.7%、MFI 结构分子筛 1.9%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  1.8%、 $\beta$  沸石 1.9%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.1%。

有关分析和评价数据列于表 11。

00.05.31

表 11

催化剂	K	K'
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	230	211
孔体积, 毫升/克	0.31	0.28
微反活性, 重 %		
800℃/4hr	79	76
800℃/17hr	68	62
固定流化床, 重 %		
气体	16.9	16.4
汽油	48.6	47.4
轻柴油	19.6	21.8
焦炭	5.0	5.9
汽油中烯烃含量, 重 %	23.7	26.2

从表 11 中数据可以看出, 催化剂 K 具有对比催化剂 K' 更高活性稳定性和更低的生焦率, 并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。

### 实 例 12

将以单质磷量计, 含磷 150g/l 的 540ml 磷酸与氨水混合溶液加入 4 公斤(以干基重计)润湿的经洗涤的 REHY( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量为 3.4 重 %, 长岭催化剂厂生产)分子筛后, 混匀搅拌 2 小时, 于 100℃ 下干燥 2 小时, 接着在 700℃ 下于空气中焙烧 2 小时。

向打浆罐中加入 4.7 公斤高岭土, 加入 6 公斤水后打浆, 然后向打浆罐中加入 11.9 公斤的拟薄水铝石、724 克氯化稀土, 打浆 3 小时后, 加入 3.1 公斤 37 重 % 的盐酸, 搅拌 1 小时后, 在 70℃ 下老化 2 小时, 然后加入铝溶胶 15.87 公斤, 打浆 1 小时。

00.05.31

将焙烧 2 小时后的含磷 REHY 分子筛与 1 公斤 REHY 分子筛 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  含量为 3.4 重%，长岭催化剂厂生产)、667 克 MFI 结构分子筛 ( $\text{Na}_2\text{O}$  含量 3.2 重%，硅铝比 33，长岭催化剂厂生产)、7 公斤水加入另一打浆罐，打浆 2 小时后，加入到第 2 步提到的打浆罐中，再打浆均质 5 小时，然后喷雾干燥。

将喷雾干燥得到的催化剂在  $60^\circ\text{C}$  下在滤机上用以单质磷计为 1.2 重%的磷酸溶液进行洗涤，过滤后， $100^\circ\text{C}$  下干燥，即得本发明提供的含磷分子筛催化剂 L。

催化剂 L 的组成为：高岭土 22.4%、来自拟薄水铝石的氧化铝 23.1%、来自铝溶胶的氧化铝 18.6%、Y 型分子筛 27.0%、MFI 结构分子筛 3.7%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  2.8%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  2.4%。

有关分析和评价数据列于表 12。

### 对 比 例 16

按实例 12 中所述的方法制备催化剂，但第一步中没有用含磷溶液对分子筛进行处理，只是以等量的水代替含磷溶液，制得对比催化剂 L'。

催化剂 L' 的组成为：高岭土 22.6%、氧化铝 43.2%、Y 型分子筛 27.3%、MFI 结构分子筛 3.7%、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  2.8%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  1.4%。

有关分析和评价数据列于表 12。



00.05.31

表 12

催化剂	L	L'
比表面, 米 <sup>2</sup> /克	236	249
孔体积, 毫升/克	0.31	0.33
微反活性, 重 %		
800℃/4hr	80	81
800℃/17hr	68	65
固定流化床, 重 %		
气体	17.2	17.6
汽油	49.2	49.5
轻柴油	19.9	19.3
焦炭	4.9	6.1
汽油中烯烃含量, 重 %	23.7	27.3

从表 12 中数据可以看出, 催化剂 L 具有比对比催化剂 L' 更高活性稳定性和更低的生焦率, 并且汽油馏分中有较低的烯烃含量。